

一种清洁 CO₂ 泡沫压裂液稠化剂的合成与评价

刘通义¹,董国峰^{1*},林波²,陈光杰³

(1. 西南石油大学 化学化工学院,四川 成都 610500;

2. 成都伯椿石油科技有限公司,四川 成都 610500)

摘要:以丙烯酰胺、*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺、*N*-乙烯基吡咯烷酮、十六烷基二甲基烯丙基氯化铵为聚合单体,通过自由基引发进行不规则共聚合成一种清洁的 CO₂ 泡沫压裂液稠化剂。该稠化剂能够在饱和 CO₂ 酸性水溶液环境中溶解,溶液黏弹性好,并具有良好的抗温、耐剪切性能。由质量分数为 0.4% 的该稠化剂配制的压裂液在 120℃、170 s⁻¹ 条件下的黏度保持在 60 mPa·s 以上。同时研究发现,由该稠化剂配合起泡剂配制的清洁 CO₂ 泡沫压裂液具有良好的泡沫稳定性,半衰期可达到 96 h,并且破胶彻底,残渣质量分数低。在中原油田的现场应用表明,利用该稠化剂配制的清洁 CO₂ 泡沫压裂液进行施工,增产效果明显。

关键词:稠化剂;CO₂ 泡沫压裂液;超分子作用;合成

中图分类号:TE39;TE377

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)06-0092-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.06.022

Synthesis and performance evaluation of a thickening agent used in clean carbon dioxide foam fracturing fluid

LIU Tong-yi¹, DONG Guo-feng^{1*}, LIN Bo², CHEN Guang-jie³

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China;

2. Chengdu Baichun Petroleum Technology Co., Ltd., Chengdu 610500, China)

Abstract: A thickening agent is synthesized by free radical polymerization, using acrylamide, *N,N'*-methylene bisacrylamide, *N*-vinyl-2-pyrrolidone and hexadecyl dimethyl allyl ammonium chloride as raw materials. The obtained thickening agent can swell in acidic environment of the carbon dioxide saturated aqueous solution. Its solution has good viscoelasticity, high temperature-resistance and anti-shearing performance. Under the conditions of 120℃ and 170 s⁻¹, the viscosity of the fracturing fluid prepared by adding 0.4% of thickening agent still holds over 60 mPa·s. Meanwhile, the clean carbon dioxide foam fracturing fluid has outstanding foams stability. The half-life period of foam reaches up to 96 h. In addition, it possesses good gel breaking property and low residue content. A notable increment in productivity is observed in a production well of Zhongyuan oil field after it has been fractured by the clean carbon dioxide foam fracturing fluid.

Key words: thickening agent; carbon dioxide foam fracturing fluid; supramolecular interaction; synthesis

二氧化碳泡沫压裂液作为一种新型压裂液体系,由于其气体内相的存在,大大降低了压裂液的入井液量,也大幅度降低了常规水基压裂液引起的地层伤害,特别是对水敏、水锁储层更是如此。目前,国内外应用比较多的 CO₂ 泡沫压裂液体系仍然是以胍胶为稠化剂的交联压裂液体系。此类泡沫压裂液可以满足施工要求,但仍然没有解决液体的生物稳定性,破胶后残渣对储层的伤害问题和摩阻问题,同时对交联技术的影响也很大^[1-2]。1997年,美国 Schlumberger 公司首次提出了 VES(黏弹性表面活性剂)类清洁压裂液技术,由于 VES 类清洁压裂液

特殊的增稠机理,有效解决了摩阻和残渣伤害问题^[3-5]。2006年,在美国怀俄明州 Park 县首次采用泡沫质量分数为 70% 的 VES-CO₂ 泡沫压裂液对深度为 2 454 m、地层温度 71℃、孔隙度约 15% 的纯砂岩 Frontier 储层(含几个小层)进行了压裂施工,成功加砂 33.1 t,增产效果良好,且发现个别低压小层 4 个月后仍然能够正常返排^[6],很好地证实了 VES-CO₂ 泡沫压裂液在携砂、储层损害、生物损害、返排等方面的突出优势。但是目前为止,抗温问题仍然是 VES 压裂液所面临的最大挑战。

笔者在水溶性聚合物研究的基础上,合成了一

种具备抗温耐剪切性能优良、低伤害、无残渣,并且摩阻低、与 CO₂ 配伍的压裂液稠化剂。为了提升聚合物稠化剂的抗剪切等性能,提出了在稠化剂分子中加入功能单体的方法,利用其独特的超分子效应来提升其性能。

1 实验部分

1.1 实验药品与仪器

丙烯酰胺、*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺、*N*-乙基吡咯烷酮、十六烷基二甲基烯丙基氯化铵、无水碳酸钠、十二烷基苯磺酸钠、尿素、过硫酸钾、亚硫酸氢钠,均为分析纯试剂;黏土稳定剂、pH 调节剂、辅助增黏剂、高温稳定剂均为工业级,成都佰椿石油科技有限公司生产。

WQF520 红外光谱仪,北京瑞利分析仪器有限公司生产;RS6000 高温流变仪,德国哈克公司生产;QBZY 系列全自动表面张力仪,上海方瑞仪器有限公司生产;BSA223S-CW 电子天平,赛多利斯科学仪器有限公司生产;DUG-9140A 电热恒温鼓风干燥箱,上海精宏实验设备有限公司生产;DZZ-D6 型六速旋转黏度计,青岛海达通专用仪器有限公司生产;waring 搅拌器;乌氏黏度计。

1.2 合成反应

采用水溶液聚合的方法将丙烯酰胺、*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺和 *N*-乙基吡咯烷酮按照一定比例溶于去离子水中,放入磁力恒温水浴锅中混合均匀,通入氮气除氧。加入一定量的阳离子可聚合双亲单体十六烷基二甲基烯丙基氯化铵。用无水碳酸钠调节体系 pH 至 7~9,加入乳化剂十二烷基苯磺酸钠和助溶剂尿素,调节恒温水浴锅使温度保持在 25~55℃,加入氧化还原引发剂过硫酸钾-亚硫酸氢钠。继续通入氮气至溶液黏度有明显上升为止,在 25~55℃ 条件下反应 3~6 h。调节水浴锅温度至 80~90℃,恒温 6~10 h 后得到胶体状产物,对胶体进行剪碎造粒、干燥、粉碎、过筛,即得粉末状压裂液稠化剂。

1.3 压裂液基液的配制

在 waring 搅拌器中加入 1 000 mL 水,在搅拌条件下缓慢向水中加入稠化剂,搅拌 2 min 后加入质量分数为 1% 的黏土稳定剂,利用 pH 调节剂将溶液 pH 调至 5~6,搅拌均匀后倒入烧杯中继续溶胀,得到不同质量分数稠化剂的压裂液基液。

1.4 二氧化碳泡沫压裂液的配制

参照气流法制备二氧化碳泡沫压裂液^[7]。量取一定量 1.3 中配制的压裂液基液,按压裂液配方加入辅助增黏剂和起泡剂,混合均匀后将液体倒入底部带有砂芯的玻璃圆管中,以恒定的气流速度从玻璃管底部通入 CO₂ 气体。CO₂ 气体通过砂芯进入压裂液形成气泡,得到二氧化碳泡沫压裂液。

1.5 性能评价

压裂液的性能评价参照石油天然气行业标准 SY/T5107—2005《水基压裂液性能评价方法》执行^[8]。

2 结果与讨论

2.1 合成路线

稠化剂的合成路线如图 1 所示。

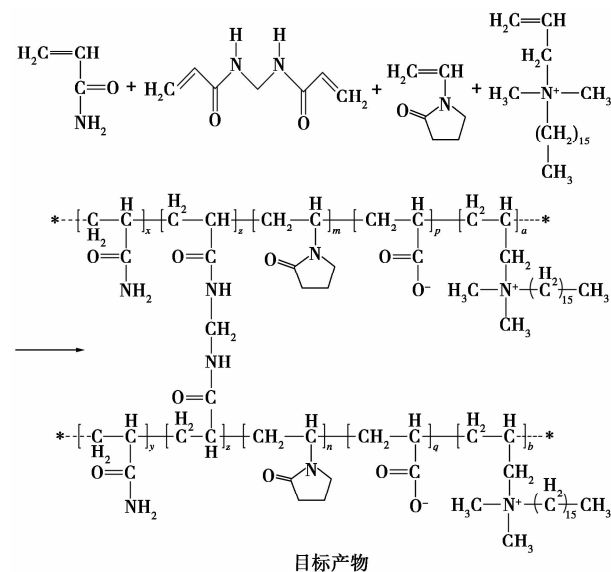


图 1 稠化剂的合成路线

2.2 结构表征

对合成的稠化剂进行提纯、干燥,采用 KBr 压片法进行红外光谱分析,其红外谱图如图 2 所示。由图 2 可知,1 660 cm⁻¹ 为酰胺基团的 C=O 伸缩振动吸收峰,1 410 cm⁻¹ 为伯酰胺的 C—N 伸缩振动吸收峰,而 3 440 和 1 210 cm⁻¹ 分别为仲酰胺的 N—H 伸缩振动和 C—N 伸缩振动吸收峰;1 560、1 320 cm⁻¹ 为 $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}- \end{matrix}$ 的 C=O 伸缩振动吸收峰;同时 2 920、1 450、1 320 cm⁻¹ 和 1 120 cm⁻¹ 为 $\begin{matrix} | \\ -\text{R}-\text{N}^+-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ 的特征吸收峰。通过红外谱图分析可知,生成的稠

化剂分子链上含有的官能团与目标产物相符。

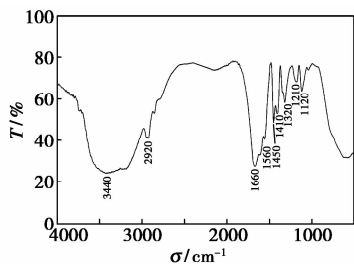


图 2 聚合物的红外谱图

2.3 合成条件优化

分子质量是影响聚合物性能的重要因素,提高分子质量可以提高水溶液黏度以及抗温性能等,但与此同时抗剪切能力会大大下降。考虑到压裂施工中剪切作用的影响,合成的稠化剂的合适的分子质量范围应该在 200 万左右^[9-10]。

调整反应中功能单体的加入量,得到一系列不同功能单体摩尔分数的聚合物稠化剂,使用黏度法测量聚合物的特性黏数并计算其黏均分子质量,如图 3 所示。由图 3 可知,聚合物稠化剂的特性黏数随着功能单体摩尔分数的增加出现下降的趋势,当功能单体摩尔分数在 1% 以上时呈平稳的状态。另外,当功能单体摩尔分数超过 1.25%,聚合物的溶解性能变差。

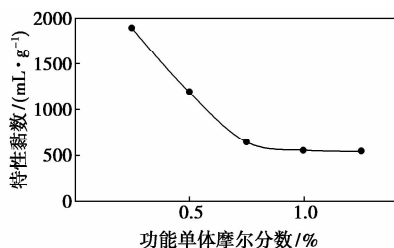


图 3 功能单体摩尔分数与稠化剂特性黏数的关系

结合压裂液稠化剂对聚合物分子质量的要求,确定功能单体的加入量为 0.75%。功能单体摩尔分数为 0.75% 时,特性黏数为 642 mL/g,黏均分子质量为 259 万。

同时,通过系列实验对反应温度、时间、体系 pH 和引发剂质量分数等反应条件进行优化。结果表明,在反应温度为 30 ~ 40℃,引发剂加量为可聚合单体质量的 0.05% ~ 0.15% (其中过硫酸钾与亚硫酸氢钠的质量比为 5:4),体系 pH 为 9 的条件下反应 5 h,得到的产品具有良好的性能,满足作为 CO₂ 泡沫压裂液稠化剂的要求。

2.4 稠化剂的增稠性能

使用六速旋转黏度计测量 1.3 中配制的不同稠化剂质量分数压裂液基液的表现黏度。结果显示,在 pH 为 5 ~ 6.5 的酸性条件下,稠化剂可以很好地溶解,压裂液基液的表现黏度随稠化剂质量分数的增大而增加,具体的变化曲线如图 4 所示。由图 4 可知,当稠化剂质量分数为 0.5% 时,压裂液基液的表现黏度即可达到 90 mPa·s (170 s⁻¹),说明该稠化剂具有较强的增稠能力,并且适用于 CO₂ 泡沫压裂液的酸性条件。

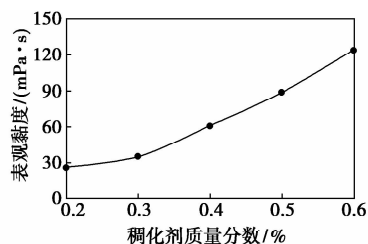
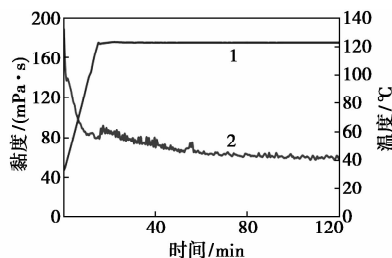


图 4 稠化剂质量分数与表现黏度的关系

2.5 压裂液的流变性能

利用 RS6000 高温流变仪对压裂液进行流变性能测试。配方为:0.4% 稠化剂 + 1% 黏土稳定剂 + 0.3% pH 调节剂 (调节体系 pH 为 5.8) + 0.3% 辅助增黏剂 + 0.2% 高温稳定剂。结果表明,由该稠化剂配制的压裂液在 120℃、170 s⁻¹ 条件下剪切 120 min,其黏度依然保持在 60 mPa·s 以上,说明由该稠化剂配制的压裂液具有良好的抗温耐剪切性能,其黏温曲线如图 5 所示。



1—黏度;2—温度

图 5 120℃、170 s⁻¹ 下压裂液的黏温曲线

2.6 二氧化碳泡沫压裂液的稳定性

按照 1.4 中所述的实验步骤配制 CO₂ 泡沫压裂液,并测定其起泡率和泡沫的半衰期。结果表明,该稠化剂适用于不同温度的泡沫压裂液配方,其起泡率均可达到 100% 以上。并且随稠化剂和起泡剂质量分数的增加,泡沫压裂液的稳定性增加,半衰期均超过 3 d,具体数据如表 1 所示。

表1 泡沫压裂液基本性能数据

配方组分	起泡率/%	泡沫半衰期/h
0.35% 稠化剂 + 0.25% 起泡剂	110.8	88
0.45% 稠化剂 + 0.35% 起泡剂	106.2	90
0.55% 稠化剂 + 0.45% 起泡剂	102.6	96

2.7 二氧化碳泡沫压裂液的破胶性能

压裂液的破胶性能是压裂液的重要性能指标,若压裂液破胶不彻底,其残渣会堵塞地层,造成对储层的二次伤害。用乌氏黏度计和 QBZY 系列全自动表面张力仪测定破胶后压裂液在常温下的黏度和表面张力,结果如表2所示。

表2 破胶测试结果组别

组别	破胶温度/ ℃	破胶时间/ h	破胶液黏度/ (mPa·s)	破胶液表面张力/ (mN·m ⁻¹)	残渣质 量浓度/ (mg·L ⁻¹)
1	60	6	4.8	24.29	2.6
2	90	5	3.2	25.32	2.4
3	120	4	4.0	25.46	2.8

注:组别1:0.35% 稠化剂 + 1% 黏土稳定剂 + 0.3% pH 调节剂 + 0.3% 辅助增黏剂 + 0.25% 起泡剂 + 0.2% 高温稳定剂 + 0.04% 破胶剂;组别2:0.45% 稠化剂 + 1% 黏土稳定剂 + 0.3% pH 调节剂 + 0.3% 辅助增黏剂 + 0.35% 起泡剂 + 0.2% 高温稳定剂 + 0.03% 破胶剂;组别3:0.55% 稠化剂 + 1% 黏土稳定剂 + 0.3% pH 调节剂 + 0.3% 辅助增黏剂 + 0.45% 起泡剂 + 0.2% 高温稳定剂 + 0.02% 破胶剂。

2.8 现场施工评价

利用该稠化剂配制的清洁的 CO₂ 泡沫压裂液对中原油田某井进行了压裂施工。该井位于东濮凹陷中央隆起带文留构造主块,原生产层位为沙四5~6砂组,由于产能低,本次在沙四3~4砂组补孔进行压裂改造,压裂井段为2 823.3~2 852.8 m,电解序号为25~36号层,最大井斜为17.5°,地层温度为108℃。

压裂施工过程中,泵注前置液为90 m³,携砂液为110 m³,总液量为235.9 m³;加入粒径为212~425 μm的陶粒支撑剂2.2 m³,粒径为425~850 μm陶粒支撑剂35 m³,平均砂比为31.8%,破裂压力为32.8 MPa,加砂压力为35.1 MPa,排量为3.7 m³/min,停泵压力为6.8 MPa。压裂施工结束10 d后开井生产,工作制度为无气咀生产,压后4个月累计产气316.448 4万 m³,平均日产气2.12万 m³。现场应用证明该稠化剂配制的清洁的二氧化碳泡沫压裂液能够满足施工要求,并且具有良好的抗高温性能,而且

在产能低的地层也取得了良好的增产效果,体现了压裂液的清洁无残渣、低伤害特性。

3 总结

(1)将功能单体与丙烯酰胺、N,N-亚甲基双丙烯酰胺和N-乙基基吡咯烷酮共聚合成压裂液稠化剂,利用超分子作用原理,提高了压裂液的抗剪切性能。

(2)对压裂液基液性能的评价表明,合成的稠化剂在pH为5~6.5的CO₂饱和水溶液中有很好的增稠能力。按照稠化剂质量分数为0.4%的配方配制的压裂液,在120℃、170 s⁻¹的条件下持续剪切120 min后,液体黏度仍保持在60 mPa·s以上,可以充分满足压裂施工要求。

(3)对稠化剂所配制的清洁CO₂泡沫压裂液性能的评价表明,其具有良好的泡沫稳定性,并且在不同的温度下按配方比例加入破胶剂,6 h内压裂液都能完全破胶且破胶液黏度低,破胶后的溶液为透明液体,破胶液表面张力均在26 mN/m以下。

参考文献

- [1] 谭明文,何兴贵,张绍彬. 泡沫压裂液研究进展[J]. 钻采工艺, 2008,31(5):129-132.
- [2] Liu He. Fracturing with carbon dioxide: Application status and development trend [J]. Petroleum Exploration and Development, 2014,41(4):513-519.
- [3] 周福建. 中高密度粘弹性表面活性剂压裂液的研制与应用[J]. 油田化学,2005,(2):136-139.
- [4] 刘新全. 粘弹性表面活性剂(VES)压裂液[J]. 油田化学,2001,(3):273-277.
- [5] Castro Dantas TN. Rheological properties of a new surfactant-based fracturing gel[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects,2003,225:129-135.
- [6] Bustos O, Chen Y, et al. Case study: Application of a viscoelastic surfactant-based CO₂-compatible fracturing fluid in the frontier formation[C]. Presented at the SPE International petroleum Conference of Big Horn Basin, Wyoming, SPE 107966,2007.
- [7] 张鹏. 泡沫流体稳定性及泡沫在多孔介质中的行为和性能研究[D]. 济南:山东大学硕士论文,2005:23-36.
- [8] 国家发展和改革委员会. SY/T 5107—2005,水基压裂液性能评价方法[S]. 北京:中国标准出版社,2005-07-26.
- [9] Feng Y, Billon L, Grassl B, et al. Hydrophobically associating polyacrylamides and their partially hydrolyzed derivatives prepared by post-modification. 1. Synthesis and characterization [J]. Polymer, 2002,43(7):2055-2064.
- [10] 冯玉军,郑焰,罗平亚. 疏水缔合聚丙烯酰胺的合成及溶液性能研究[J]. 化学研究与应用,2000,32(1):70-73. ■